

①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 17 701 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 03 C 3/083
C 03 C 10/00
C 03 B 5/225
C 03 B 18/02
C 03 C 27/12

②1 Aktenzeichen: 100 17 701.8
②2 Anmeldetag: 8. 4. 2000
④3 Offenlegungstag: 25. 10. 2001

DE 100 17 701 A 1

⑦1 Anmelder:
Schott Glas, 55122 Mainz, DE

⑦4 Vertreter:
Fuchs, Mehler, Weiß, 65189 Wiesbaden

⑦2 Erfinder:
Siebers, Friedrich, Dr., 55283 Nierstein, DE; Nass,
Peter, Dr., 55120 Mainz, DE; Lautenschläger,
Gerhard, Dr., 07743 Jena, e, DE; Becker, Otmar, Dr.,
63225 Langen, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 197 39 912 A1
DE 43 25 656 A1
GB 13 83 201
GB 13 83 201
US 42 31 776
US 38 04 608

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Glas sowie Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung desselben

⑤7 Die Erfindung bezieht sich auf ein Glas, das floatbar, thermisch vorspannbar und in eine Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen oder Keatit-Mischkristallen umwandelbar ist. Um störende Oberflächeneffekte beim Floaten zu vermeiden und überlegene Eigenschaften des Glases bzw. der Glaskeramik insbesondere hinsichtlich eines kleinen Wärmeausdehnungskoeffizienten und hoher Lichttransmission zu erzielen, weist das Glas einen Gehalt von weniger als 300 ppb Pt, weniger als 30 ppb Rh, weniger als 1,5 Gew.-% ZnO und weniger als 1 Gew.-% SnO₂ auf, ist bei der Schmelze ohne Verwendung der üblichen Läuterungsmittel Arsen- und/oder Antimonoxid geläutert und hat seine Formgebung durch Aufgießen auf ein flüssiges Metall in einer reduzierten Atmosphäre erhalten. Die Erfindung betrifft neben dem floatbaren, thermisch vorspannbaren und in eine Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen oder Keatit-Mischkristallen umwandelbaren Glas ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie Verwendungen des Glases.

DE 100 17 701 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Glas, das floatbar, thermisch vorspannbar und in eine Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen oder Keatit-Mischkristallen umwandelbar ist.

5 [0002] Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Glases sowie Verwendungen dieses Glases.

[0003] Bei zahlreichen Anwendungen des Werkstoffes Glas wird Flachglas benötigt, beispielsweise in Form von Glasscheiben als Sichtfenster und für Displayzwecke. Die Herstellung von solchem Flachglas aus der Glasschmelze erfolgt nach den bekannten Verfahren wie Walzen, Ziehen, Gießen und Floaten. Eine besondere Bedeutung kommt dabei wegen der hohen Oberflächenqualität dem Floaten zu, das in der Glastechnik weitgehend Verbreitung gefunden hat.

10 [0004] Bei der Herstellung von Glasscheiben nach dem Floatglas-Verfahren wird ein Glasband aus dem Glasschmelzofen gezogen und anschließend wird zur Oberflächenglättung das noch verformbare Glas über ein Metallbad (z. B. aus geschmolzenem Zinn) gezogen. Dabei "schwimmt" das Glas auf dem flüssigen Metall. Nach Verlassen des Metallbades wird das Glasband abgekühlt und anschließend in einzelne Scheibenabschnitte zerteilt (siehe stellvertretend für diese Technik Römppfs Chemielexikon, 8. Aufl., S. 1486). Dabei entsteht ein planes Glas mit parallelen und feuerpolierten Oberflächen mit hoher Oberflächenqualität.

15 [0005] Das Floaten von Kalk-Natron-Gläsern und von Spezialgläsern, wie z. B. Borosilikatgläsern oder Aluminosilikatgläsern, ist bekannt.

[0006] Unter Kalk-Natron-Gläser sind solche zu verstehen, die im wesentlichen aus den Ausgangsstoffen Siliciumdioxid (SiO_2), Kalk (CaCO_3) und Soda (Na_2CO_3) hergestellt werden. Gefloatetes Kalk-Natron-Glas ist dabei auch thermisch vorspannbar und erfüllt damit die Forderungen, die an ein Sicherheitsglas gestellt werden. Um diese thermische Vorspannung zu erreichen, ist es bekannt, daß zugeschnittene Scheiben aus Floatglas auf ca. 600° bis 700° erwärmt und anschließend durch einen kalten Luftstrom sehr rasch abgekühlt werden (Römppfs Chemielexikon, 8. Aufl., S. 3825). Durch diesen Aufwärm- und raschen Abkühlvorgang entstehen in der Oberfläche des Glases starke Druckspannungen und im Inneren Zugspannungen. Dies resultiert in einer beträchtlichen Steigerung der Biegezugfestigkeit des Glases, einer Ausbildung von Unempfindlichkeit gegen rasche Temperaturschwankungen und in einem hohen Federungsvermögen. Bei stärkster Beanspruchung zerbricht dann solches vorgespanntes Glas in einer Vielzahl wenig scharfkantiger Krümel. Gefloatete Kalk-Natron-Gläser finden daher breite Verwendung, z. B. in der Gebäudeverglasung oder als gebogene Gläser für die Verglasung von Automobilen.

30 [0007] Beim chemischen Vorspannen wird die Druckspannung in der Oberfläche des Glases durch Ionenaustausch erreicht. Dabei ersetzen Ionen mit größerem Radius, die von außen in das Glas eindringen, kleinere Ionen. Infolge des größeren Platzbedarfs der eindringenden Ionen wird eine hohe Druckspannung in der Oberfläche erreicht, mit der sich eine Festigkeitssteigerung auf das 5-8-fache erreichen läßt (Schott Glaslexikon, 5. Aufl., S. 71).

35 [0008] Meist wird der Ionenaustausch mit Alkaliatomen durchgeführt, entweder in Salzschmelzen oder mit Hilfe aufgebrachter Pasten. Üblich ist die Behandlung mit Kaliumatomen, die gegen Natriumatome im Glas ausgetauscht werden. Wichtig ist, daß die Behandlung unterhalb der Transformationstemperatur des Glases erfolgt, weil sich sonst die Druckspannung thermisch bedingt abbaut.

[0009] Chemisch gehärtete Gläser werden für besondere Anforderungen gebraucht, so in der Raumfahrt, Flugzeugindustrie, für Zentrifugengläser und im Beleuchtungssektor.

40 [0010] Als Borosilikatglas bezeichnet man ein Silikatglas, das zwischen 7% und 15% Boroxid enthält. Aufgrund seiner Zusammensetzung verfügt es über eine hohe Temperaturwechselbeständigkeit sowie über eine sehr hohe hydrolytische und Säurebeständigkeit. Es ist ebenfalls wie das Kalk-Natron-Glas floatbar und wird beispielsweise bei der Herstellung mit NaCl geläutert.

45 [0011] Gefloatete Borosilikatgläser finden daher dort Anwendung, wo es auf höhere chemische Beständigkeit und höhere Temperaturbelastbarkeit ankommt.

[0012] So beschreibt zum Beispiel die DE 43 25 656 A1 ein floatbares Borosilikatglas, für den Einsatz als thermisch vorspannbares Brandschutzsicherheitsglas, das über eine Transformationstemperatur T_g zwischen 535 und 850°C , einen Erweichungspunkt E_w über 830°C , eine Verarbeitungstemperatur V_A unter 1300°C verfügt.

50 [0013] Als Aluminosilikatglas bezeichnet man ein Silikatglas, das als wesentlichen Bestandteil Aluminiumtrioxid neben anderen Oxiden enthält. Auch ein derartiges Glas ist floatbar und wird beispielsweise mit SnO_2 geläutert. Gefloatete Aluminosilikatgläser besitzen ebenfalls eine verbesserte chemische Beständigkeit und höhere Temperaturbelastbarkeit und haben darüber hinaus zum Teil den Vorteil einer Freiheit von Alkalikomponenten, was sie für Anwendungen als Displaygläser geeignet macht.

55 [0014] Ein floatbares alkalifreies Aluminosilikatglas für bevorzugte Verwendung als Substratglas in der Displaytechnik, das mit SnO_2 und CeO_2 geläutert wird, wird in der DE 197 39 912 A1 beschrieben.

60 [0015] Es ist generell bekannt, daß sich Gläser aus dem System $\text{Li}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, d. h. Aluminosilikatgläser in Glaskeramiken mit Hochquarz-Mischkristallen oder Keatit-Mischkristallen als Hauptkristallphasen umwandeln lassen. Glaskeramik besteht daher aus einer kristallinen und einer Rest-Glasphase. Das Ausgangs-Glas erhält man zunächst auf dem Weg über normale Glasfertigungsverfahren. Nach Einschmelzen und Läutern erfährt das Glas üblicherweise eine Heißformgebung durch Walzen, Gießen oder Pressen. Danach wird das Glas einer Wärmebehandlung unterzogen, wodurch das Glas gesteuert zum Teil in eine feinkörnige, kristalline Phase umgewandelt wird.

65 [0016] Eine Schlüsseleigenschaft dieser Glaskeramiken ist, daß mit ihnen Werkstoffe herzustellen sind, die in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 700°C über einen äußerst niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/700} < 1,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ verfügen. Diese Glaskeramiken finden daher in transparenter Form Anwendung zum Beispiel als Brandschutzglas, Kaminsichtscheiben oder Kochgeschirr, sowie als Substratmaterial für wafer stages oder Spiegelträger für Teleskope. Durch Zugabe von Farboxiden werden die transparenten Glaskeramiken dunkel eingefärbt. Diese dunkle Einfärbung ist z. B. bei der Anwendung als Kochfläche gewünscht, um die Durchsicht auf die technischen Aufbauten unter der Kochfläche zu vermeiden.

[0017] Bei der großtechnischen Schmelze von Glaskeramiken wird typischerweise Arsen- und/oder Antimonoxid als Läutermittel eingesetzt. Diese Läutermittel sind verträglich mit den geforderten Glaskeramikeigenschaften und führen zu guten Blasenqualitäten bzw. geringen Blasenanteilen bei der Schmelze. Auch wenn diese Stoffe im Glas fest im Gerüst eingebunden sind, so sind sie doch unter Sicherheits- und Umweltschutzaspekten nachteilig, weil bei der Rohstoffgewinnung und Aufbereitung und wegen der Verdampfung bei der Schmelze, sowie bei Nachverarbeitungsprozessen, Recycling und Deponierung besondere Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden müssen. 5

[0018] Es ist bekannt, daß die Herstellung von Glaskeramikprodukten in verschiedenen Stufen abläuft. Nach der Schmelze und Heißformgebung wird das Material üblicherweise unter die Transformationstemperatur des Glases abgekühlt. Anschließend wird das Ausgangsglas durch gesteuerte Kristallisation in den glaskeramischen Artikel überführt. Diese Keramisierung erfolgt in einem zweistufigen Temperaturprozeß, bei dem zunächst durch Keimbildung bei der Temperatur zwischen 600°C und 800°C Keime, üblicherweise aus $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ -Mischkristallen, erzeugt werden. Bei der anschließenden Temperaturerhöhung wachsen bei der Kristallisationstemperatur von ca. 800 bis 900°C die Hochquarz-Mischkristalle auf diese Keime auf. Die Umwandlung in Keatit-Mischkristalle erfolgt im Temperaturbereich von ca. 900°C bis 1200°C. In der Regel sind Glaskeramiken mit Keatit-Mischkristallen als Hauptphasen transluzent oder opak mit einem weißen Farbton und einem geringfügig höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als Glaskeramiken mit Hochquarz-Mischkristallen als Hauptphase. 10 15

[0019] Um die Herstellung solcher Glaskeramiken bei einem gefloateten Ausgangsglas zu vereinfachen, hat man versucht, die Kristallisation bereits im Floatbad durchzuführen, um so die Glaskeramiken direkt zu erhalten. Hinweise auf die Vermeidung von Glasfehlern, insbesondere Oberflächenkristallen während des Floatens, werden dabei jedoch nicht gegeben. 20

[0020] Die US 4 231 776 beschreibt das Floaten einer $\text{BaO-SrO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Glaskeramik auf einem flüssigen Metall. Während des Floatprozesses wird durch ein heißes Floatbad und eine kalte Glasoberfläche ein Temperaturgradient über die Dicke des Glasbandes erzeugt, woraus asphärisch wachsende Kristalle senkrecht zur Oberfläche resultieren. Durch die Kristallisation während des Floatens werden bestimmte mechanische, magnetische Eigenschaftsanisotropien generiert. 25

[0021] Die GB 1 383 201 beschreibt das Floaten von $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glaskeramiken mit TiO_2 , ZrO_2 oder P_2O_5 als Keimbildnern, die durch die Temperaturführung während des Floatens auf dem flüssigen nicht benetzenden Metall (Zinn) kristallisiert werden. Diese Druckschrift beschreibt die erforderliche Temperaturführung im Floatteil, nämlich zunächst schnelle Abkühlung und anschließende Temperaturerhöhung, um zuerst Keimbildung und dann Kristallisation durchzuführen. In der Floatanlage werden zum Erreichen der hohen Heiz- und Abkühlraten senkrechte Abtrennungen von der Decke des Floatbades bis knapp oberhalb des Glases geführt, um verschiedene Temperaturzonen kammerartig zu trennen. Die unterschiedlichen Zonen sind im Zinnbad und oberhalb des Glasbandes beheizt. 30

[0022] Die vorgenannte Schrift enthält keinen Hinweis auf die Vermeidung störender Oberflächendefekte beim Floaten, wie es für die Herstellung von thermisch vorspannbaren Gläsern im System $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ erforderlich ist. Vielmehr beschränkt sich die Lehre nach dieser Schrift darauf, die Gläser noch innerhalb des Floatteils zu kristallisieren, wodurch die Problematik der Entstehung störender Kristalle im Glas nicht gegeben ist. Der wirtschaftliche Vorteil, mit einer Zusammensetzung im $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System auch thermisch vorspannbare Gläser herzustellen und auf diesen basierende Anwendungen zu realisieren, ist nicht gegeben. 35

[0023] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, floatbare, thermisch vorspannbare und in eine Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen oder Keatit-Mischkristallen als Hauptkristallphase umwandelbare Gläser, sowie Verfahren zu ihrer wirtschaftlichen Herstellung bereitzustellen, die 40

- keine für die Anwendung der Gläser störende Oberflächendefekte, die an sich beim Floaten durch Wechselwirkung zwischen Glasschmelze und flüssigem Metall entstehen, aufweisen,
- sich mit einem hohen Lichttransmissionsgrad ohne störende Einfärbung herstellen lassen,
- über eine hohe Temperaturbelastbarkeit nach thermischer Vorspannung verfügen,
- ohne die üblichen chemischen Läutermittel, wie Arsen und/oder Antimonoxide die erforderlichen Blasenqualität besitzen, und die
- bei der Umwandlung in die kristalline Phase zu einer Glaskeramik mit der hohen Oberflächenqualität des Floatens und einem sehr niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten führen,
- als Glaskeramiken in verschiedenen Ausführungen transparent mit hoher Lichttransmission transluzent, opak und durch Zusatz von färbenden Komponenten auch eingefärbt herstellbar sind. 45 50

[0024] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Glas gemäß Anspruch 1 sowie durch das Verfahren zur Herstellung dieses Glases nach Anspruch 16 gelöst. 55

[0025] Bei dem erfindungsgemäßen floatbaren, thermisch vorspannbaren und in eine Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen oder Keatit-Mischkristallen als Hauptkristallphase umwandelbaren Glas, wird die Entstehung störender Oberflächendefekte beim Floaten durch die Begrenzung der Gehalte von Pt auf < 300 ppb, Rh auf < 30 ppb und ZnO auf < 1,5 Gew.-%, sowie SnO_2 auf < 1 Gew.-% vermieden. 60

[0026] Das Glas wird bei der Schmelze ohne Verwendung der üblichen Läutermittel Arsen- oder Antimonoxid geläutert, und die Formgebung wird durch Aufgießen auf ein flüssiges Metall in einer reduzierenden Atmosphäre vorgenommen. 65

[0027] Die Gläser zeichnen sich somit durch eine Zusammensetzung aus, welche es erlaubt, die Entstehung störender Oberflächendefekte beim Floaten zu vermeiden. Floatanlagen bestehen üblicherweise aus der Schmelzwanne, in der das Glas geschmolzen und geläutert wird, einem Interface, welches den Übergang von der oxidischen Atmosphäre in der Schmelzwanne in die reduzierende Atmosphäre des nachfolgenden Anlageteils, des Floatteils, gewährleistet, in dem die Formgebung des Glases durch Aufgießen auf ein flüssiges Metall, meist Sn, in einer reduzierenden Atmosphäre von Formiergas, vorgenommen wird. Die Formgebung des Glases erfolgt durch Glatzfließen auf dem Sn-Bad und durch soge-

nannte Top-Roller, die auf die Glasoberfläche eine Kraft ausüben. Während des Transportes auf dem Metallbad erkaltet das Glas und wird am Ende des Floatteiles abgehoben und in einen Kühllofen überführt.

[0028] Während der Bildung der Glasoberfläche und des Transportes im Floatbad können Wechselwirkungen zwischen Glas und Floatatmosphäre oder dem Sn-Bad zu störenden Oberflächendefekten führen.

5 [0029] Wenn das Glas mehr als 300 ppb Pt oder mehr als 30 ppb Rh in gelöster Form enthält, können sich durch die reduzierenden Bedingungen in der Glasoberfläche metallische Ausscheidungen von Pt- oder Rh-Partikeln bilden, die als wirksame Keime für große, bis 100 µm große, Hochquarz-Mischkristalle dienen und so eine störende Oberflächenkristallisation bewirken. Verwendung finden diese Materialien insbesondere als Elektroden, Auskleidung, Rührer, Transportrohre, Schieber, usw. Bei Anlagen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden daher zur Vermeidung der Entstehung von Oberflächenkristallen Einbauten von Werkstoffen aus Pt bzw. Rh weitgehend vermieden und durch
10 keramische Materialien ersetzt bzw. wird deren Belastung in der Schmelzwanne bzw. Interface so gestaltet, daß die genannten Gehalte nicht überschritten werden.

[0030] Der ZnO-Gehalt ist auf 1,5 Gew.-% begrenzt. Es hat sich gezeigt, daß unter den reduzierenden Bedingungen des Floatens das Zink in der Oberfläche des Glases verarmt. Es wird dabei angenommen, daß das Zink an der Glasoberfläche teilweise reduziert wird, wodurch es aufgrund des höheren Dampfdruckes von Zn gegenüber dem Zn^{2+} in die Flo-
15 atatmosphäre verdampft. Neben der für den Betrieb der Floatanlage unerwünschten Verdampfung und Abscheidung des Zn an kälteren Stellen, ist die ungleichmäßige Verteilung des Zn im Glas an der Entstehung von kritischen oberflächen-nahen Kristallbändern beteiligt. Diese Kristallbänder aus großen Hochquarz-Mischkristallen entstehen in Oberflächen-nähe dort, wo der Zn-Gehalt im Glas wieder nahezu auf den Ausgangswert angestiegen ist. Im Zusammenspiel mit dem
20 reduzierenden Einfluß der Floatatmosphäre auf polyvalente Glaskomponenten, wie z. B. zu einer teilweisen Reduktion des Ti^{4+} zu Ti^{3+} entsteht das Kristallband. Es ist daher zweckmäßig, den Ausgangswert des ZnO im Glas von Anfang an klein zu halten.

[0031] Der Gehalt des Glases an SnO_2 ist auf weniger als 1 Gew.-% begrenzt. Durch Einwirkung der reduzierenden Bedingungen im Floatteil wird das SnO_2 nämlich in der Glasoberfläche z. T. reduziert. Es bilden sich überraschenderweise
25 Kügelchen aus metallischen Sn im Glas in der unmittelbaren Glasoberfläche mit Größen von ca. 100 nm, die sich beim Abkühlen oder Reinigen zwar leicht entfernen lassen, jedoch kugelförmige Löcher in der Glasoberfläche zurücklassen, die für die Anwendung äußerst störend sind. Diese Kügelchen können vermieden werden, wenn der Gehalt an SnO_2 sehr gering ist.

[0032] Die erfindungsgemäßen Gläser werden ohne Verwendung der für Gläser aus dem $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ -System üblichen Läutermittel Arsen- und/oder Antimonoxid geläutert. Unter der Einwirkung der reduzierenden Bedingungen beim
30 Floaten werden nämlich die genannten Läutermittel unmittelbar an der Glasoberfläche reduziert und bilden störende und visuell auffällige metallische Beläge. Die Entfernung dieser für die Anwendung störenden und toxikologisch bedenklichen Beläge durch Schleifen und Polieren ist aus wirtschaftlichen Gründen unvorteilhaft. Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist das Glas so ausgebildet, daß zum Erreichen einer geringen Blasenzahl wenigstens ein al-
35 ternatives chemisches Läutermittel, wie z. B. SnO_2 , CeO_2 , Sulfatverbindungen, Chloridverbindungen, bevorzugt 0,2–0,6 Gew.-% SnO_2 der Glasschmelze zugesetzt ist. Alternativ kann das Glas auch so ausgebildet sein, daß zum Erreichen einer geringen Blasenzahl die Glasschmelze physikalisch, z. B. mittels Unterdruck oder mittels Hochtemperatur > 1750°C geläutert ist. Somit kann die erforderliche Blasenqualität über alternative Läutermittel und/oder alternative Läuterverfahren sichergestellt werden. Bei besonders hohen Anforderungen an die Blasenqualität kann es notwendig werden,
40 chemische Läuterung und physikalische Läuterverfahren zu kombinieren.

[0033] Die Oxide Li_2O , Al_2O_3 und SiO_2 in den bevorzugten, in den Ansprüchen angegebenen Grenzen, sind notwendige Komponenten in der Hochquarz- und Keatit-Mischkristallphase bei der Umwandlung des Glases in Glaskeramik. Als weitere Komponenten können MgO , ZnO und P_2O_5 eingebaut werden. Li_2O -Gehalte von über 5 Gew.-% erhöhen die Kristallwachstumsgeschwindigkeit und führen beim Herstellprozeß zu einer ungewollten Entglasung. Da der ZnO-Gehalt wegen der beschriebenen Problematik der Verdampfung und der Bildung eines Kristallbandes auf weniger als
45 1,5 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, begrenzt ist, sind mindestens 0,1 und bevorzugt mindestens 0,3 Gew.-% MgO erforderlich, damit neben dem Li_2O noch eine weitere Komponente zur Ladungskompensation für das anstelle des Si in den Kristall eingebaute Al dienen kann. Höhere Gehalte von MgO als 2,2 Gew.-% erhöhen den Ausdehnungskoeffizienten der Glaskeramik in unzulässiger Weise. Zur Vermeidung hoher Viskositäten des Glases und der Neigung zu unerwünschter Kristallisation von Mullit ist der Al_2O_3 -Gehalt auf 25 Gew.-% begrenzt. Der SiO_2 -Gehalt ist auf maximal
50 69 Gew.-% begrenzt, da diese Komponente die Viskosität des Glases stark erhöht und somit für das Einschmelzen der Gläser und hinsichtlich der Temperaturbelastung des Floatteiles höhere Gehalte unzulässig sind. Die Zugabe der Alkalien Na_2O , K_2O , sowie der Erdalkalien CaO , SrO , BaO verbessern zwar die Schmelzbarkeit und das Entglasungsverhalten des Glases beim Floaten. Die Gehalte sind jedoch begrenzt, weil diese Komponenten im wesentlichen in der Restglasphase der Glaskeramik verbleiben und die thermische Ausdehnung in unzulässiger Weise erhöhen. Auch können höhere
55 Gehalte des Kristallisationsverhalten beeinträchtigen. Die Summe der Alkalien Na_2O und K_2O soll mindestens 0,2, bevorzugt mindestens 0,4 Gew.-% betragen. Die Zugabe von P_2O_5 kann bis zu 3 Gew.-% betragen und ist günstig für die Unterdrückung der störenden Mullit-Kristallisation. Der Gehalt sollte weniger als 3,0 Gew.-%, bevorzugt weniger als 2 Gew.-% betragen, da P_2O_5 sich ungünstig auf die Säurebeständigkeit auswirkt. Die Gehalte der keimbildenden Komponenten TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 sind in relativ engen Grenzen zu kontrollieren. Auf der einen Seite sind Mindestgehalte von
60 2,5 Gew.-%, bevorzugt 3,0 Gew.-% erforderlich, um während der Keimbildung Keime in hoher Dichte zu erzeugen, damit nach dem Aufwachsen der Hochquarz-Mischkristalle transparente Glaskeramiken realisierbar sind. Durch die hohe Keimdichte bleibt die mittlere Kristallitgröße der Hochquarz-Mischkristalle auf Werte < 100 nm begrenzt, wodurch eine störende Lichtstreuung vermieden wird. Höhere Keimbildner-Gehalte als 5,0 Gew.-% führen jedoch unter den Zeit/Temperaturbedingungen des Floatens bereits zu störenden Oberflächenkristallen im Kontakt zwischen Glas und Zinnbad.
65 Wenn eine Einfärbung der Gläser bzw. Glaskeramiken gewünscht ist, können übliche färbenden Komponenten wie Vanadin-, Chrom-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Kupfer-, Nickel-, Selen-, Chlorid-Verbindungen dem Glas bei der Schmelze zugesetzt werden.

[0034] Der Wassergehalt der erfindungsgemäßen Gläser liegt abhängig von der Wahl der Gemengerohrstoffe und von den Prozeßbedingungen bei der Schmelze üblicherweise zwischen 0,01 und 0,06 Mol/Liter.

[0035] Daher besitzt das erfindungsgemäße Glas gemäß einer ersten Weiterbildung bevorzugt eine Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis von:

Li ₂ O	3,2-5,0	
Na ₂ O	0-1,5	
K ₂ O	0-1,5	
ΣNa ₂ O + K ₂ O	0,2-2,0	
MgO	0,1-2,2	10
CaO	0-1,5	
SrO	0-1,5	
BaO	0-2,5	
ZnO	0-1,5	
Al ₂ O ₃	19-25	15
SiO ₂	55-69	
TiO ₂	1,0-5,0	
ZrO ₂	1,0-2,5	
SnO ₂	0-1,0	
ΣTiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂	2,5-5,0	20
P ₂ O ₅	0-3,0	

[0036] Gemäß einer zweiten Weiterbildung der Erfindung besitzt das Glas in einer besonders bevorzugten Ausführungsform eine Zusammensetzung in Gew.-% auf Oxidbasis von:

Li ₂ O	3,5-4,5	
Na ₂ O	0,2-1,0	
K ₂ O	0-0,8	
ΣNa ₂ O + K ₂ O	0,4-1,5	30
MgO	0,3-2,0	
CaO	0-1,0	
SrO	0-1,0	
BaO	0-2,5	
ZnO	0-1,0	35
Al ₂ O ₃	19-24	
SiO ₂	60-68	
TiO ₂	1,0-2,0	
ZrO ₂	1,2-2,2	
SnO ₂	0-0,6	40
ΣTiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂	3,0-4,5	
P ₂ O ₅	0-2,0	

[0037] Als weiterer Vorteil hat es sich erwiesen, daß die erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen auch chemisch vorgespannt werden können, wenn der Gehalt an Li₂O und Na₂O in der Summe mehr als 3,5 Gew.-% beträgt. Infolge des vergleichsweise hohen Li₂O-Gehaltes ist es möglich, durch Ionenaustausch mit Na₂O, bevorzugt K₂O hohe Druckspannungen in der Glasoberfläche zu erzeugen.

[0038] Die unter Beteiligung des ZnO (wie beschrieben) entstehenden Kristallbänder werden noch durch die weitere Komponente TiO₂ verursacht. Es wird angenommen, daß in Oberflächennähe eine teilweise Reduktion des Titans zu dreiwertiger Form Ti³⁺ stattfindet, die im Zusammenspiel mit dem Zn²⁺, ab einer bestimmten Mindestmenge von Zink, die Kristallbänder verursachen. Das schädliche Oberflächenkristallband kann gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung vermieden werden, wenn die Beziehung (in Gew.-%) $3,2 \times \text{ZnO} + \text{TiO}_2 < 4,3$ eingehalten wird. Es ist also möglich, durch Verminderung der TiO₂-Zugabe die schädliche Wirkung des ZnO teilweise zu kompensieren. In bevorzugten ZnO-freien Zusammensetzungen wird die Entstehung des Kristallbandes zuverlässig verhindert.

[0039] Der besondere wirtschaftliche Vorteil des genannten Glaszusammensetzungsbereiches ist es, daß mit gleicher Zusammensetzung sowohl thermisch und chemisch vorspannbare Gläser als auch Glaskeramiken mit niedriger thermischer Ausdehnung hergestellt werden können.

[0040] Kostspieliges und zeitaufwendiges Umschmelzen zwischen verschiedenen Zusammensetzungen kann somit vermieden werden. Auch die Fertigungslogistik wird z. B. hinsichtlich Gemengerohrstoff- und Scherbenbevorratung vereinfacht. Aus dem gelagerten Glas können die verschiedenen Produkte über Nachverarbeitung gemäß der Marktnachfrage hergestellt werden.

[0041] Für die Anwendung des Glases, z. B. als thermisch vorgespanntes Brandschutzsicherheitsglas, ist typischerweise eine hohe Lichttransmission erforderlich. Eine störende Einfärbung im glasigen Zustand soll vermieden werden. So fordert z. B. die einschlägige EN-Norm für den Einsatz von Brandschutzsicherheitsglas im Baubereich eine Lichttransmission bei 4 mm Dicke von > 90%. Es hat sich gezeigt, daß die geforderte Lichttransmission von > 89, bevorzugt > 90%, gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung durch Gehalte von weniger als 200 ppm Fe₂O₃ und weniger als 2,5 Gew.-% TiO₂ im Glas erreicht werden kann.

[0042] Für die chemischen Läuterungsmittel Arsen- und Antimonoxid geltende Umweltproblematik trifft, wenn auch in geringerem Maße, auf das Bariumoxid zu. Bariumhaltige Rohstoffe, insbesondere wenn sie wasserlöslich sind wie z. B. Bariumchlorid und Bariumnitrat, sind toxisch und erfordern besondere Vorsichtsmaßnahmen beim Einsatz. In den erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen ist es mit Vorteil möglich, auf den Einsatz von BaO bis auf technisch unvermeidbare Spuren zu verzichten.

[0043] Beim Umwandeln der erfindungsgemäßen Ausgangsgläser in Glaskeramiken mit Hochquarz- oder Keatit-Mischkristallen als Hauptkristallphase kann daher mit Vorteil auch für die Glaskeramik die hohe Oberflächenqualität beim Floaten gegenüber dem üblichen Walzen genutzt werden. Die Formgebung über Floaten hat gegenüber dem Walzen den weiteren Vorteil, daß größere Bandbreiten möglich sind und die Dicke schneller und in weiteren Grenzen erstellbar ist.

[0044] Das erfindungsgemäße Glas ist typischerweise gekennzeichnet durch einen Wärmeausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen $3,5$ und $5,0 \times 10^{-6}/K$. Liegt der Wärmeausdehnungskoeffizient unter $3,5 \cdot 10^{-6}/K$, so ist es schwierig, mit herkömmlichen Luft-Vorspannanlagen eine für den Krümelbruch nach DIN 1249 ausreichende Druckvorspannung zu erreichen. Eine thermische Vorspannung zum Beispiel durch Eintauchen in ölbeschichtetes Wasser ist bekannt, gestaltet sich jedoch technisch wesentlich aufwendiger und ist erheblich kostenintensiver als das Abschrecken mit Luft in herkömmlichen Luft-Vorspannanlagen. Zum Erreichen einer hohen Temperaturunterschiedsfestigkeit soll der Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{20/300}$ nicht mehr als $5,0 \times 10^{-6}/K$ betragen. Die Transformationstemperatur T_g des gefloateten Glases soll zwischen 600 und $750^\circ C$ liegen. Solche im Vergleich zu üblichen Kalknatrongläsern hohe Transformations-temperaturen sind positiv für das Erreichen einer hohen Druckvorspannung und damit einer hohen Temperaturunterschiedsfestigkeit. Die Transformationstemperatur soll $750^\circ C$ nicht überschreiten, da sonst die Gefahr besteht, daß die Brandschutzverglasung im Brandfall durch den sich verziehenden Stahlrahmen zerstört wird, da das Glas für den Abbau thermischer Spannungen noch nicht weich genug ist. Darüber hinaus ist für höhere Transformationstemperaturen eine technisch wesentlich aufwendigere Luftvorspannanlage erforderlich. Die Verarbeitungstemperatur V_A liegt unter $1350^\circ C$ (um die thermische Belastung des Floatbades und die Verdampfung von Sn zu begrenzen).

[0045] Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung ist das Glas gekennzeichnet durch einen Wärmeausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/700}$ nach Umwandlung in die transparente Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase, der nicht mehr als $0,5$, bevorzugt weniger als $0,15 \cdot 10^{-6}/K$, von der Nullausdehnung abweicht, um hohe Temperaturunterschiedsfestigkeiten zu erreichen.

[0046] Für Glaskeramiken in transparenter Form, z. B. für den Einsatz als Kaminsichtscheiben, sollen die Gehalte $TiO_2 < 2$ Gew.-%, $SnO_2 < 0,5$ Gew.-% und $F_2O_3 < 200$ ppm betragen, damit bei 4 mm Dicke eine Lichttransmission von $> 80\%$ erreicht werden kann.

[0047] Bei transparenten, transluzenten oder opaken Glaskeramiken werden gewünschte Farbtöne durch den Zusatz der färbenden Verbindungen einzeln oder gemeinsam erreicht. Hier sind oft schon geringe Zusätze ausreichend.

[0048] In eingefärbter Form für den Einsatz als Kochfläche ist eine Lichttransmission bei 4 mm Dicke von $< 5\%$, die durch Einfärbung mit V-, Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Cu-Ni-, Se-, Cl-Verbindungen erreicht werden kann. Die Einfärbung mit V-Verbindungen hat für den Einsatz als Kochflächen Vorteile, weil die Einfärbung im Sichtbaren mit einer günstigen hohen Transmission im Infraroten kombiniert werden kann.

[0049] Bei Umwandlung in die Glaskeramik mit Keatit-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase soll der Wärmeausdehnungskoeffizient weniger $1,5 \cdot 10^{-6}/K$ betragen. Solche Glaskeramiken können je nach Zusammensetzung in transparenter, weiß transluzenter oder weiß opaker Form vorliegen. Bei Verwendung von Farboxiden wird der Weißton entsprechend überfärbt.

[0050] Wenn eine Beschichtung des Glases gewünscht ist, ist es wirtschaftlich vorteilhaft, die Restwärme des Glases aus dem Formgebungsprozeß auszunutzen und diese Beschichtung im Floatteil und/oder vor Abkühlung des Glases vorzunehmen. Auf diese Weise können eine oder mehrere Schichten z. B. aus SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , WO_3 , VO_2 oder leitfähige Indium/Zinnoxid-Schichten aufgebracht werden.

[0051] Das Glas wird in einer Schmelzwanne in üblicher sauerstoffhaltiger Atmosphäre aus in der Glasindustrie gebräuchlichen Rohstoffen erschmolzen und einem Läutervorgang zur Entfernung der Blasen unterworfen. Durch einen Wall mit einer Durchflußöffnung fließt die Schmelze durch einen Interface, das die sauerstoffhaltige Atmosphäre fernhält. Die Schmelze wird im Interface gerührt und über eine Rinne in das Floatteil mit reduzierender Atmosphäre geleitet. Die Glasschmelze fließt über eine spout-lip bei Viskosität in der Gegend der Verarbeitungstemperatur V_A und wird auf das flüssige Zinnmetall aufgegossen. Wesentlich ist es, daß die Temperatur an der spout-lip oberhalb der Entglasungstemperatur der Schmelze liegt, damit es nicht zu einer vorzeitigen unkontrollierten Entglasung der Schmelze kommt. Dies wird konstruktiv durch Heizungen in oder um die spout-lip herum erreicht. Nach dem Auftreffen auf das flüssige Metall wird die Schmelze geformt, abgekühlt und am Ende des Floatteils wird das Glas dann bei Temperaturen knapp oberhalb der Transformationstemperatur entnommen und in einem Kühllofen entspannt. Anschließend findet online eine Qualitätskontrolle, das Schneiden und Abstackeln des Glases in den gewünschten Formaten statt.

[0052] Das erfindungsgemäße floatbare Glas erlaubt eine vorzugsweise Verwendung sowohl als thermisch vorspannbares Glas, als auch nach Umwandlung in eine Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristall oder Keatit-Mischkristallen als Hauptkristallphase als erfindungsgemäße Glaskeramik mit niedriger thermischer Ausdehnung. Das thermisch vorspannbare Glas findet bevorzugt Verwendung als thermisch vorgespanntes Brandschutzglas mit Sicherheitsglaseigenschaften gemäß DIN 1249 (Krümelbruch). Die erfindungsgemäße Glaskeramik findet bevorzugt Verwendung in transparenter Form als Brandschutzglas, Kaminsichtscheibe, Abdeckung von Leuchten hoher Energie sowie Scheibe für Pyrolyseherde und in dunkel eingefärbter Form als beheizbare Platte zum Kochen und Grillen. Durch Aufbringen einer lichtabsorbierenden Unterseitenbeschichtung läßt sich auch aus transparenten Glaskeramiken eine Kochfläche mit der geforderten Lichttransmission herstellen.

[0053] Durch die hohe Oberflächenqualität des Floatprozesses gegenüber dem üblichen Walzen ergeben sich bei den Glaskeramikprodukten ästhetische Vorteile. Störende Lichtreflexe bei der Aufsicht und Verzerrungen bei der Durchsicht werden vermieden. Die Verwendung der transparenten Glaskeramik als Brandschutzglas ist möglich, ohne daß eine kost-

spielige Politur der Oberfläche erfolgen muß. Bei Verwendung als Kaminsichtscheibe, Scheibe für Pyrolyseherde und als Abdeckung von Leuchten hoher Energie ist die Floatoberfläche wesentlich unempfindlicher gegenüber dem Anhaften von Verschmutzungen und läßt sich leichter reinigen als eine gewalzte Oberfläche mit ihrer Mikrorauigkeit.

[0054] Die vorliegende Erfindung wird mit Hilfe der folgenden Beispiele weiter verdeutlicht.

[0055] Für einige Ausführungsbeispiele sind in Tabelle 1 Zusammensetzungen und Eigenschaften gefloateter Gläser aufgeführt. Dabei handelt es sich bei Beispiel 1 bis 14 um erfindungsgemäße Gläser und bei den Beispielen 15–17 um Vergleichsbeispiele außerhalb der vorliegenden Erfindung. In Tabelle 2 sind die Eigenschaften der dazugehörigen Glaskeramiken zusammengestellt.

[0056] Die Ausgangsgläser von Tabelle 1 wurden unter Verwendung von in der Glasindustrie üblichen Rohstoffen geschmolzen und geläutert. Der Fe_2O_3 -Gehalt dieser Gläser liegt bei 160 ppm. Beim Beispiel 2 wurden durch Verwenden eines reinen SiO_2 -Rohstoffs 100 ppm Fe_2O_3 erreicht. Die Gläser von Beispiel 1–16 wurden in Tiegeln aus gesintertem Kieselglas bei Temperaturen von ca. 1620°C erschmolzen und geläutert. Danach wurden die Schmelzen in Platin/Rhodiumtiegel mit Innentiegel aus Kieselglas zur Vermeidung eines direkten Platin/Rhodium-Kontaktes umgegossen und bei Temperaturen von ca. 1580°C, 30 Minuten homogenisiert. Nach Absteigen bei ca. 1640°C, 1 Stunde wurden Gußstücke von ca. 140 × 100 × 30 mm Größe gegossen und in einem Kühllofen, beginnend ab ca. 660°C, auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus diesen Gußstücken wurden die Prüfmuster, z. B. Stäbe für die Messung der Transformationstemperatur Tg und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$, herauspräpariert. Durch die Vermeidung des Platin/Rhodium-Kontaktes der Glasschmelze beträgt der Pt-Gehalt 10–30 ppb, der Rhodium-Gehalt liegt unter der Nachweisgrenze < 10 ppb.

[0057] Zusätzlich wurden die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einem hochfrequenzbeheizten 4 l-Tiegel aus gesintertem Kieselglas bei Temperaturen um 1750°C eingeschmolzen. Nachdem das Gemenge vollständig aufgeschmolzen war, wurde bei 1900–2000°C 1 Stunde geläutert. Durch diese Hochtemperaturläuterung wurden sehr blasenfreie Gußstücke erhalten. Diese Gußstücke wurden für Versuche zum Aufgießen in eine kommerzielle Floatanlage für das Floaten von Spezialgläsern vorbereitet. Dabei wurden die Gußstücke in einem 2 l-Tiegel aus Platin/Rhodium mit Kieselglasinnentiegel wieder aufgeschmolzen. Diese Tiegel wurden am vorderen Ende einer Halteapparatur mit einem langen Stab befestigt. Die Halteapparatur mit dem Tiegel wurde über kleine Öffnungen in die Floatanlage eingeführt. Die im Tiegel befindliche Schmelze wurde am Anfang der Floatanlage hinter der spout-lip auf das flüssige Zinn aufgegossen und während des Glatzfließens an das Produktionsband, bestehend aus Borosilikatglas, angeheftet. Die Verweilzeit des ausgegossenen Glases auf dem Floatbad betrug ca. 30–40 Minuten. Zusammen mit dem Produktionsband aus Borosilikatglas wurden die Versuchsschmelzen durch die Floatanlage und durch den Kühllofen transportiert. Hinter dem Kühllofen konnten die erstarrten Versuchsschmelzen mit ca. 4–6 mm Dicke vom Produktionsband abgeschnitten und für Untersuchungen entfernt werden. Bedingt durch die sehr ähnlichen Ausdehnungskoeffizienten von Borosilikatglas und den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen blieben die Versuchsschmelzen auch während des Abkühlens sehr gut haften, ohne daß, bedingt durch Spannungen aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnungskoeffizienten, die Versuchsschmelzen vom Produktionsband abbrachen. Die gefloateten, erfindungsgemäßen Zusammensetzungen wurden auf ihre Lichttransmission nach DIN 5033 gemessen. Ferner werden die gefloateten Versuchsschmelzen an Ober- und Unterseite auf Glasfehler, insbesondere Kristalle untersucht. Die Oberseite der gefloateten Versuchsschmelzen ist frei von Kristallen. Nur in seltenen Fällen, wenn von der Decke des Floatbades Substanzen auf die Glasschmelze auftreffen, können sich im Kontakt Kristalle bilden. An der Unterseite der gefloateten Versuchsschmelzen finden sich vereinzelt, aber visuell nicht störende, Kristalle. Die Entstehung dieser Kristalle wird auf den Eintrag geringer Mengen von Luftsauerstoff in das Floatbad und an die Grenze zwischen Versuchsschmelze und dem Bad aus flüssigem Zinn zurückgeführt. Der unter Versuchsbedingungen eingetragene Luftsauerstoff kann das Sn lokal oxidieren, wodurch es dann in das Glas eindiffundiert und als Keimbildner wirkt, der lokal Hochquarz-Mischkristalle erzeugt. Die thermische Vorspannbarkeit des Glases und die Umwandlung in die Glaskeramik wird durch die vereinzelt Unterseitenkristalle nicht beeinträchtigt.

[0058] Ausscheidungen von Pt und insbesondere Rh werden nicht gefunden.

[0059] Die sehr schädlichen Kristallbänder treten bei den Versuchsschmelzen mit erfindungsgemäßen Gläsern nicht auf.

[0060] Auch Sn-Tropfen werden an der Oberseite der gefloateten Versuchsschmelzen nicht gefunden.

[0061] Das Vergleichsbeispiel Nr. 15 zeigt eine Zusammensetzung, die mit As_2O_3 als Läutermittel geschmolzen wurde. Gußstücke dieser Zusammensetzung werden mit dem beschriebenen Verfahren in die Floatanlage eingegossen und an das Produktionsband angeheftet. Das aus der Floatanlage ausgetragene gefloatete Glas zeigt metallische Beläge aus Arsen, die durch die reduzierende Formiergasatmosphäre des Floatbades gebildet wurden. Beim Vergleichsbeispiel 16 wurde bei gleicher Grundzusammensetzung gegenüber Vergleichsbeispiel 15 auf den Zusatz von As_2O_3 verzichtet. Nach Aufgießen auf das Floatbad zeigt das Glas auf beiden Seiten in Oberflächennähe das schädliche Kristallband aus Hochquarz-Mischkristallen. Dieses Glas hat eine Zusammensetzung mit hohem ZnO-Gehalt und relativ hohem TiO_2 -Gehalt.

[0062] Bei Vergleichsbeispiel 17 wurde die Zusammensetzung von Beispiel 16 ohne Kieselglasinnentiegel direkt in einem Platin/Rhodium-Tiegel erschmolzen. Der Platingehalt der erschmolzenen Gußstücke wurde zu 900 ppb bestimmt. Das gefloatete Glas zeigt dendritisch gewachsene bis zu 100 µm große Oberflächenkristalle und benachbarte tröpfchenförmige metallische Ausscheidungen.

[0063] Die Umwandlung in die Glaskeramik erfolgte bei den in Tabelle 2 aufgeführten Keimbildungs- und Kristallisationsbedingungen. Nach schnellem Aufheizen auf 600°C wird das Aufheizen auf die Keimbildungstemperatur und die weitere Erhöhung von der Keimbildungstemperatur auf Kristallisationstemperatur mit einer einheitlichen Heizrate von 2,5 K/Min. durchgeführt. Die Abkühlung von Maximaltemperatur erfolgte bis ca. 600°C mit einer Abkühlrate von ca. 4 K/Min., anschließend durch Abschalten der Ofenheizung. Das Beispiel 11 zeigt eine Glaskeramik, die durch eine zusätzliche Temperaturerhöhung auf 1100°C 1 Stunde in eine weiße transluzente Glaskeramik mit Keatit-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase umgewandelt wurde. Die restlichen erfindungsgemäßen Beispiele verfügen aufgrund ihres Gehaltes an Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase über die gewünschten sehr niedrigen

DE 100 17 701 A 1

Werte für die thermische Ausdehnung, gemessen im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 700°C. Die Hauptkristallphase und die mittlere Kristallitgröße wurden mittels Röntgenbeugungsdiffraktometrie bestimmt. Die Angabe des Lichttransmissionsgrades erfolgt nach DIN 5033.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1: Zusammensetzungen und Eigenschaften gefloaterter Gläser

Beispiele Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Zusammensetzung (Gew%) auf Oxidbasis:																	
Li ₂ O	4,1	4,17	3,85	3,8	3,6	4,3	3,65	4,2	4,2	4,0	4,25	4,15	3,8	4,4	3,8	3,8	3,8
Na ₂ O	0,4	0,37	0,56	0,7	0,2	0,6	0,2	0,3	0,5	0,45	0,4	0,48	0,8	0,4	0,6	0,6	0,6
K ₂ O	0,3	0,35	-	-	0,5	0,3	0,5	0,3	0,2	0,20	0,21	0,1	-	0,2	-	-	-
MgO	0,55	1,10	0,46	0,9	1,3	1,2	1,5	1,1	1,05	1,0	1,2	1,0	1,4	0,4	0,5	0,5	0,5
CaO	-	-	-	0,5	1,0	-	0,5	-	0,5	-	-	1,3	-	0,5	-	-	-
BaO	-	-	2,03	1,0	-	2,2	-	-	-	-	-	-	-	1,2	2,0	2,0	2,0
ZnO	-	-	1,40	-	-	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	1,7	1,7	1,7
Al ₂ O ₃	22,9	22,5	22,34	22,2	21,8	21,2	23,4	23,2	22,2	21,8	22,7	22,0	21,0	21,8	22,3	22,3	22,3
SiO ₂	66,1	65,82	65,1	65,5	66,3	65,2	64,1	64,4	65,75	67,4	65,54	65,55	66,5	64,9	65,0	65,0	65,0
TiO ₂	2,1	2,15	1,9	2,3	1,9	2,0	1,95	2,05	2,05	2,45	2,18	2,05	1,9	2,1	2,4	2,4	2,4
ZrO ₂	2,05	2,0	1,96	1,9	2,05	2,1	2,00	2,20	2,05	1,75	1,95	2,0	2,0	1,8	1,7	1,7	1,7
SnO ₂	0,15	0,24	0,4	0,2	0,15	0,3	0,10	0,25	0,20	0,25	0,24	0,27	0,4	0,3	-	-	-
P ₂ O ₅	1,35	1,3	-	1,0	1,2	0,6	1,7	2,0	1,3	0,7	1,33	1,1	2,2	2,0	-	-	-
Sonstige															0,3 As ₂ O ₃	900 ppb Pt	
Σ	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,3	100,0	100,0
Tg (°C)	703	694	682	704	698	671	688	695	697	702	684	683	698	686	n.b.	679	n.b.
V _A (°C)	1342	1334	1331	1331	1337	1317	1312	1310	1317	1337	1320	1310	1342	1329	n.b.	1295	n.b.
α _{20/200} (10 ⁻⁶ /K)	4,0	4,1	4,1	4,2	4,0	4,6	4,0	4,2	4,3	4,0	4,2	4,4	4,0	4,4	n.b.	4,1	n.b.
Lichttransmission (%), 4mm Dicke	90,5	91,4	89,9	87,9	90,1	89,7	90,5	90,0	90,1	90,3	90,7	90,2	89,5	90,5	n.b.	n.b.	n.b.

n.b. = nicht bestimmt

Tabelle 2: Umwandlungsbedingungen und Eigenschaften der erfindungsgemäßen Glaskeramiken

Beispiele Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Umwandlungsbedingungen Keimbildung (°C), (min)	755 60	755 60	760 60	750 60	750 60	740 60	745 60	755 60	750 60	755 60	740 60	735 60	730 60	730 60
Kristallisation (°C) (min)	916 15	903 15	896 15	909 15	910 15	889 15	904 15	899 15	898 15	910 15	898 15	892 15	908 15	900 15
Umwandlung in Keatit (°C) (min)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1020 60	-	-	-
Eigenschaften keramisiert: Kristallphasen	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	hQMK	Keatit- MK	hQMK	hQMK	hQMK
Kristallitgröße (nm)	42	40	42	48	55	56	61	50	47	50	n.b.	51	43	44
Aussehen	trans- parent	trans- parent	trans- parent	trans- parent	trans- parent	trans- parent	trans- parent	trans- parent	trans- parent	trans- parent	weiß trans- luzent	trans- parent	trans- parent	trans- parent
$\alpha_{20/100}$ (10 ⁻⁸ /K)	-0,34	0,03	-0,20	0,31	0,47	0,53	0,57	0,04	0,15	0,02	1,17	0,26	0,24	-0,29
Lichttransmission (%), 4mm Dicke	84,7	84,8	80,6	83,0	83,9	73,4	83,5	84,9	84,3	79,1	16,8	83,5	83,3	82,3

n.b. = nicht bestimmt

hQMK = Hochquarz-Mischkristalle

Patentansprüche

1. Glas, das floatbar, thermisch vorspannbar und in eine Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen oder Keatit-Mischkristallen umwandelbar ist, das einen Gehalt von weniger als 300 ppb Pt, weniger als 30 ppb Rh, weniger als 1,5 Gew.-% ZnO und weniger als 1 Gew.-% SnO₂ zur Vermeidung störender Oberflächendefekte beim Floaten aufweist, das bei der Schmelze ohne Verwendung der üblichen Läutermittel Arsen- und/oder Antimonoxid geläutert ist und das seine Formgebung durch Aufgießen auf ein flüssiges Metall in einer reduzierenden Atmosphäre erhalten hat. 5

2. Glas nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von: 10

Li ₂ O	3,2–5,0	
Na ₂ O	0–1,5	
K ₂ O	0–1,5	
ΣNa ₂ O + K ₂ O	0,2–2,0	
MgO	0,1–2,2	15
CaO	0–1,5	
SrO	0–1,5	
BaO	0–2,5	
ZnO	0–< 1,5	
Al ₂ O ₃	19–25	20
SiO ₂	55–69	
TiO ₂	1,0–5,0	
ZrO ₂	1,0–2,5	
SnO ₂	0–< 1,0	
ΣTiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂	2,5–5,0	25
P ₂ O ₅	0–3,0	

ggf. mit Zusatz färbender Komponenten, wie V-, Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Cu-, Ni-, Se-, Cl-Verbindungen.

3. Glas nach Anspruch 2, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung (in Gew.-% auf Oxidbasis) von: 30

Li ₂ O	3,5–4,5	
Na ₂ O	0,2–1,0	
K ₂ O	0–0,8	
ΣNa ₂ O + K ₂ O	0,4–1,5	35
MgO	0,3–2,0	
CaO	0–1,0	
SrO	0–1,0	
BaO	0–2,5	
ZnO	0–1,0	40
Al ₂ O ₃	19–24	
SiO ₂	60–68	
TiO ₂	1,0–2,0	
ZrO ₂	1,2–2,2	
SnO ₂	0–0,6	45
ΣTiO ₂ + ZrO ₂ + SnO ₂	3,0–4,5	
P ₂ O ₅	0–2,0	

ggf. mit Zusatz färbender Komponenten, wie V-, Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Cu-, Ni-, Se-, Cl-Verbindungen. 50

4. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß die Summe Li₂O + Na₂O > 3,5 Gew.-% beträgt und das Glas damit chemisch vorspannbar ist.

5. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß zur Vermeidung der Entstehung eines schädlichen oberflächennahen Kristallbandes beim Floaten die Beziehung (in Gew.-%): $3,2 \times \text{ZnO} + \text{TiO}_2 \leq 4,3$ gilt. 55

6. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch Gehalte von weniger als 200 ppm Fe₂O₃ und weniger als 2,5 Gew.-% TiO₂, um einer störenden Einfärbung im glasigen Zustand entgegenzuwirken und um eine Lichttransmission bei 4 mm Dicke von > 89%, bevorzugt > 90% zu erreichen.

7. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas technisch frei von ZnO und BaO ist. 60

8. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch einen Wärmeausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/300}$ zwischen 3,5 und $5,0 \times 10^{-6}/\text{K}$, eine Transformationstemperatur T_g zwischen 600 und 750°C und eine Verarbeitungstemperatur V_A unter 1350°C.

9. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß die nach Umwandlung hergestellte Glaskeramik ein transparentes, transluzentes oder opakes Aussehen hat und bei Zusatz von färbenden Komponenten über einen zusätzlichen Farbton verfügt. 65

10. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch einen Wärmeausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/700}$ nach Umwandlung in die Glaskeramik mit Keatit-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase von weniger als

$1,5 \times 10^{-6}/K$.

11. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 10, gekennzeichnet durch einen Wärmeausdehnungskoeffizienten $\alpha_{20/700}$ nach Umwandlung in die Glaskeramik mit Hochquarz-Mischkristallen als vorherrschende Kristallphase von $(0 \pm 0,5) \times 10^{-6}/K$, bevorzugt $(0 \pm 0,15) \times 10^{-6}/K$.

12. Glas nach Anspruch 11, gekennzeichnet dadurch, daß die transparente Glaskeramik zum Erreichen einer Lichttransmission bei 4 mm Dicke von $> 80\%$ weniger als 2 Gew.-% TiO_2 , weniger als 0,5 Gew.-% SnO_2 und weniger als 200 ppm Fe_2O_3 enthält.

13. Glas nach Anspruch 11, gekennzeichnet dadurch, daß die Glaskeramik mit V-, Cr-, Mu-, Fe-, Co-, Ni-Verbindungen eingefärbt ist mit einer Lichttransmission bei 4 mm Dicke von $< 5\%$.

14. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 13, gekennzeichnet dadurch, daß zum Erreichen einer geringen Blasen- zahl wenigstens ein alternatives chemisches Läutermittel, wie z. B. SnO_2 , CeO_2 , Sulfatverbindungen, Chloridver- bindungen, bevorzugt 0,2–0,6 Gew.-% SnO_2 der Glasschmelze zugesetzt ist.

15. Glas nach einem der Ansprüche 1 bis 14, gekennzeichnet dadurch, daß zum Erreichen einer geringen Blasen- zahl die Glasschmelze physikalisch, z. B. mittels Unterdruck oder mittels Hochtemperatur $> 1750^\circ C$ geläutert ist.

16. Verfahren zur Herstellung des Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 15, bei dem die Glasschmelze in üblicher sauerstoffhaltiger Atmosphäre erschmolzen wird, eine Läuterung zur Entfernung der Blasen durchläuft, durch ein Interface ohne Sauerstoff-Atmosphäre über der Schmelze in das Floatbad mit reduzierender Atmosphäre geleitet wird, dabei gerührt wird und über eine spout-lip bei Viskositäten in der Gegend der Verarbeitungstemperatur V_A auf das flüssige Sn-Metall aufgegossen und geformt wird, wobei die Temperatur der spout-lip oberhalb der Entgla- sungstemperatur der Schmelze liegt, und das Glasband bei Temperaturen knapp oberhalb der Transformationstem- peratur aus dem Floatteil entnommen und in einem Kühllofen entspannt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, bei dem im Floatteil und/oder vor dem Abkühlen des Glases eine Beschichtung, wie z. B. aus SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , WO_3 , VO_2 oder elektrisch leitfähigen Indium/Zinnoxid-Verbindungen, vor- genommen wird.

18. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 15 als thermisch vorgespanntes Brandschutzglas mit Sicherheitsglaseigenschaften gemäß DIN 1249 (Krümelbruch), chemisch vorgespanntes Sicherheitsglas und nach dem Umwandeln in die Glaskeramik als Brandschutzglas, Kaminsichtscheibe, Leuchtenabdeckung, Kochfläche, Scheibe für Pyrolyseherde.